

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-195667

⑬ Int. Cl.⁴
G 03 G 5/06識別記号
1 0 4庁内整理番号
7381-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭61-37209

⑰ 出 願 昭61(1986)2月24日

⑱ 発 明 者	菊 地	憲 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	滝 口	隆 雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	榎 原	正 滋	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	高 橋	秀 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	小 山	隆	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本	正 和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 狩 野 有			

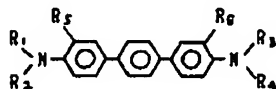
明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるp-ターフェニル系化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式



式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基またはアラキル基を示し、但し、R₁、R₂、R₃ および R₄ は同時にすべてアリール基ではなく、また、R₁ と R₂ および R₃ と R₄ はN原子と共に5～6員環を形成する残基を示す。

R₅ および R₆ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基またはアシル基を示す。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真感光体で用いる光導電性材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないこと、あるいは光照射によって速やかに電荷を逸散できるなどの利点を持っている反面、各種の欠点を有している。例えば、セレン系感光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に露点気温度が40℃を超えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。

硫化カドミウム系感光体は、多湿の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体で

はローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、このような増感色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光光による光退色を生じるため長期に亘って安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されてきたが、これらのポリマーは、前述の無機光導電性材料に比べ成膜性、靱性などの点で優れているにもかかわらず今日までその実用化が困難であったのは、今だ十分な成膜性が得られておらず、また、感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電性材料に比べ劣っているためであった。また、米国特許第4150987号公報などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号公報などに記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の8-スチルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。このような低分子の有機光

導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できるようになったが、感度の点で十分なものとはいえない。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できるようになった。このような電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号公報、助第3871882号公報などに開示されている。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、特に繰返し帯電、および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。また、感度、特性ともに良く、繰返し電位安定性も比較的良好であるにもかかわらず、溶解性が悪く実用化に適さない有機光導電体もある。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、前述の欠点または不利を解消した電子写真感光体を提供することである。

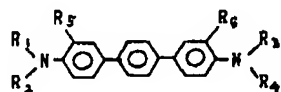
また別の目的は、新規な有機光導電体を提供することである。

さらに他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な溶解性に優れた電荷輸送物質を提供することである。

【問題点を解決する手段、作用】

本発明は、下記一般式で示されるp-ターフェニル系化合物を含有する層を有する電子写真感光体から構成される。

一般式



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基またはアラール基を示し、但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同時にすべてアリール基ではなく、また、

R_1 と R_2 および R_3 と R_4 はN原子と共に5～6員環を形成する残基を示す。

アルキル基はメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルなどの基であり、アリール基はフェニル、ナフチル、ピフェニルなどの基であり、その置換基としては、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基またはアセチル基にいずれかであり、それぞれオルト、メタ、パラの異性体を含むものである。アラール基はベンジル、フェネチル、ナフチルメチル基のいずれかである。

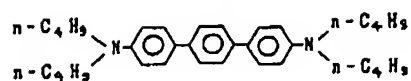
R_5 および R_6 は水素原子、メチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基またはアセチルなどのアシル基を示す。

次に一般式で示されるp-ターフェニル系化合物代表的な具体例を挙げる。

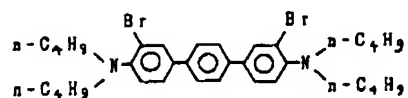
化合物 No.

構造式

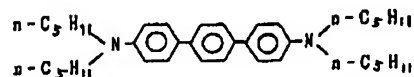
(1)



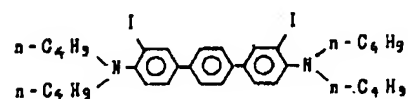
(7)



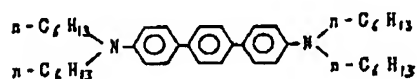
(2)



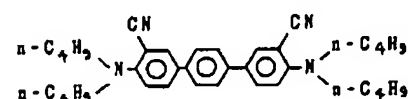
(8)



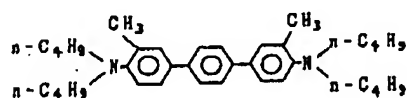
(3)



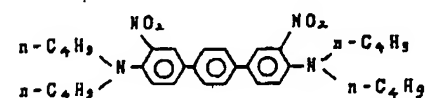
(9)



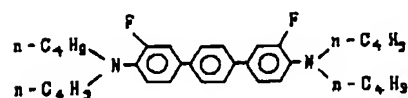
(4)



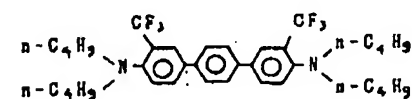
(10)



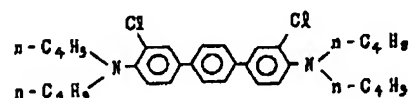
(5)



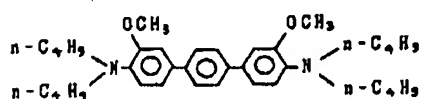
(11)



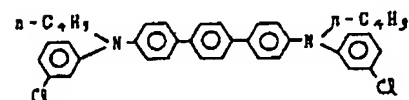
(6)



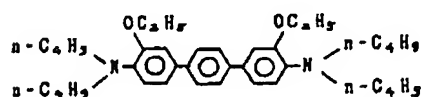
(12)



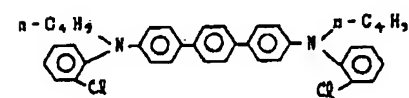
(17)



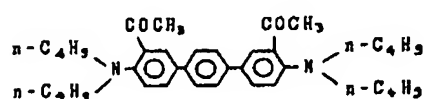
(13)



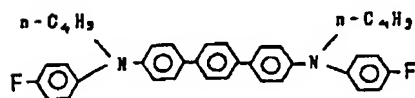
(18)



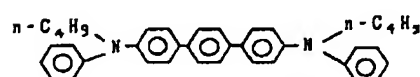
(14)



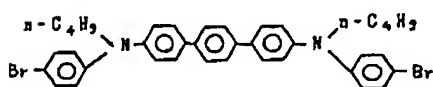
(18)



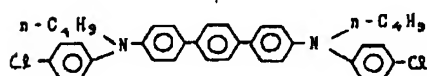
(15)



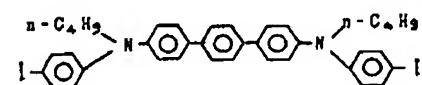
(20)

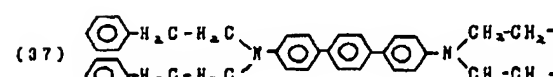
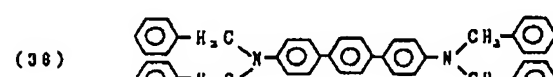
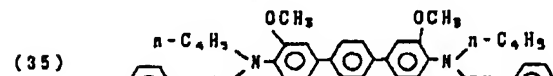
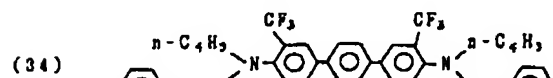
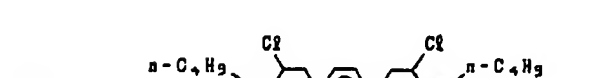
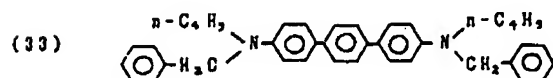
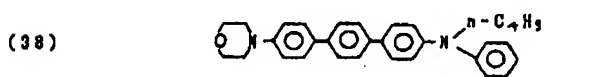
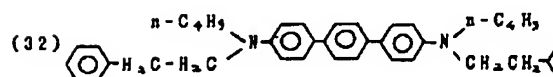
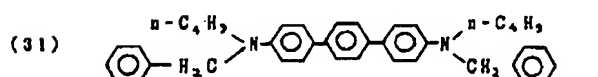
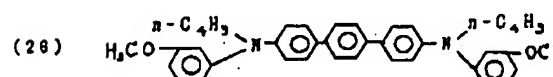
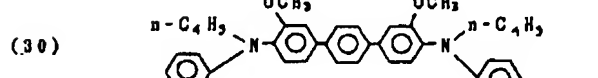
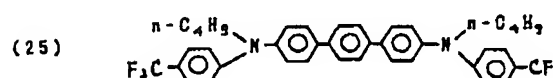
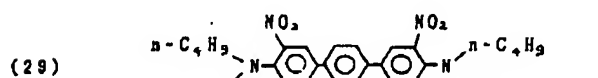
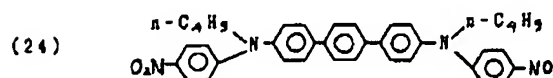
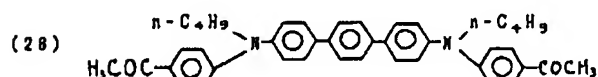
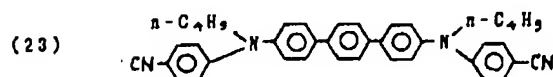
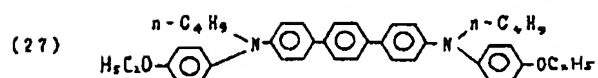
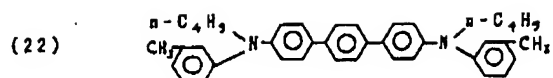


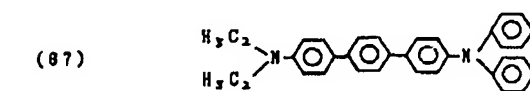
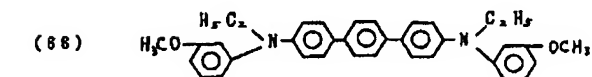
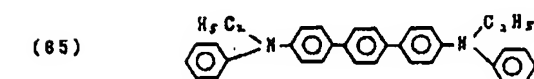
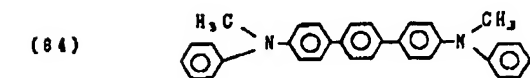
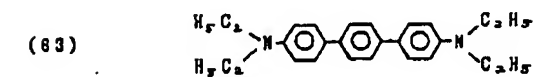
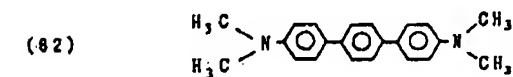
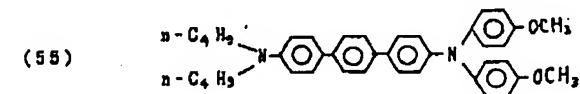
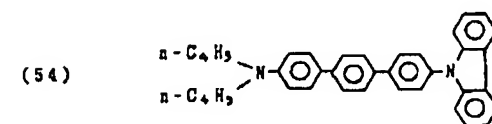
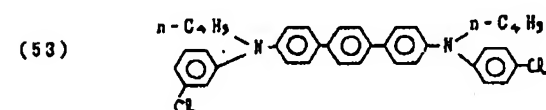
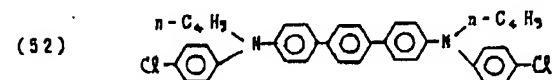
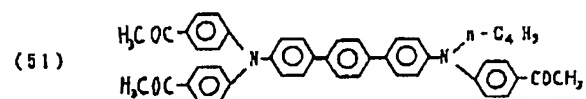
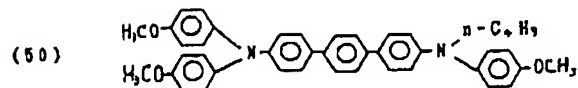
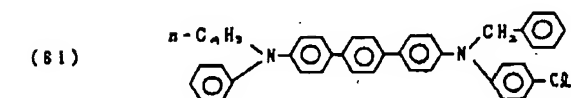
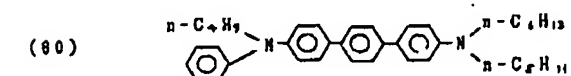
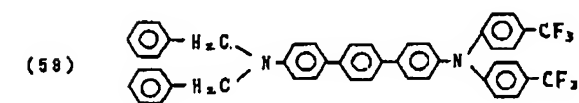
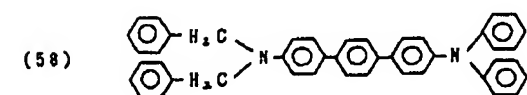
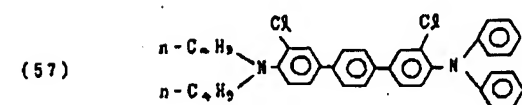
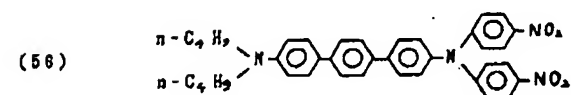
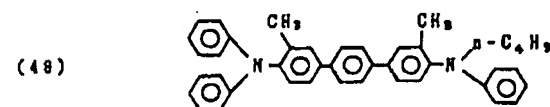
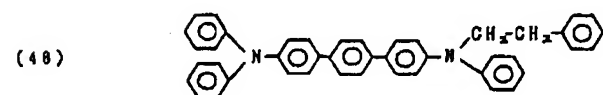
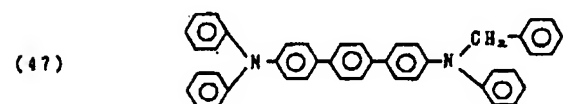
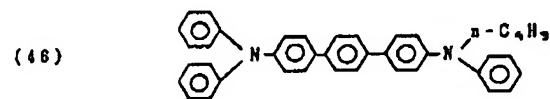
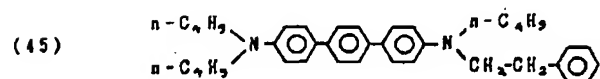
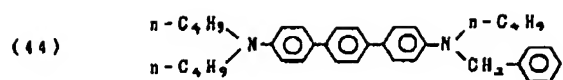
(16)



(21)







次に前記化合物例(1)の合成例を示す。

4,4-ジアニノーパーターフェニル10.0g
(38.5mmol)をDMF250ccに溶かし
て氷冷後、油性水素化ナトリウム(80%)
9.24g(231mmol)を徐々に加える。
そのまま30分攪拌後、ヨウ化ブチル42.50
g(231mmol)をDMF80ccに溶かした
溶液を適下する。適下終了後室温に戻し、1時間
攪拌後、更に80℃で4時間攪拌する。放冷後、
通常の後処理を行なった。

目的化合物(1)を14.18g得た。

収率は78%であった。

元素分析	計算値	実測値
C	84.30%	84.28%
H	9.92%	9.95%
N	5.78%	5.77%

他の化合物は、一般的な合成法として前記合成
例と同様な方法やアリアルハライドとジアミンよ
り既知のウールマン反応などにより合成を行なっ
た。

リビニルビレンなどの有機光導電性ポリマーも使
用できる。この結着剤と前記一般式で示される
パーターフェニル系化合物との配合割合は、結着
剤100重量部当り、該パーターフェニル系化合
物を10~500重量部とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接
続されており、電界の存在下で電荷発生層から注
入された電荷キャリアを受け取るとともに、これ
らの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有
している。

この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に
積層されていてもよく、また下に積層されてい
てもよい。しかし電荷輸送層は、電荷発生層の上
に積層されていることが望ましい。

この電荷輸送層は電荷キャリアを輸送できる膜
界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることが
できない。一般的には5~30μであるが、好ま
しい範囲は8~20μである。

このような電荷輸送層を形成する際に用いる有
機溶剤は使用する結着剤の種類によって異なる。

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発
生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体
の電荷輸送物質に前記一般式で示されるパーター
フェニル系化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記一般式で示さ
れるパーターフェニル系化合物と結着剤とを適当
な溶剤に溶解させた溶液を塗布し、乾燥させるこ
とにより形成させることが好ましい。

使用する結着剤としては、例えばポリアリレー
ト、ポリスルホン、ポリアミド、アクリル樹脂、
アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビ
ニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エ
ポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリ
カーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹
脂の繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体、
例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレ
ン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マ
レイン酸コポリマーなどを挙げることができる。
また、このような絶縁性ポリマーの他に、ポリビ
ニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポ

また電荷発生層や下述の下引層を溶解しないも
のから選択することが好ましい。

具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタ
ノール、イソプロパノールなどのアルコール類、
アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン
などのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、
N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジ
メチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テト
ラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコー
ルモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メ
チル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホル
ム、塩化エチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭
素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化
炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレ
ン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロル
ベンゼンなどの芳香族類などを用いることができ
る。塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコー
ティング法、スピンナーコーティング法、ビード
コーティング法、マイヤーバーコーティング法、
ブレードコーティング法、ローラーコーティング

法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。

加熱乾燥は30～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、ローターフェニル、ローターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

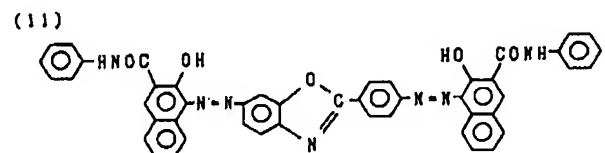
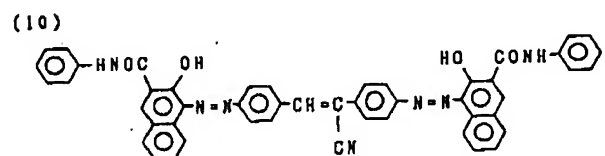
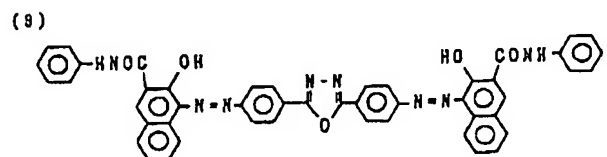
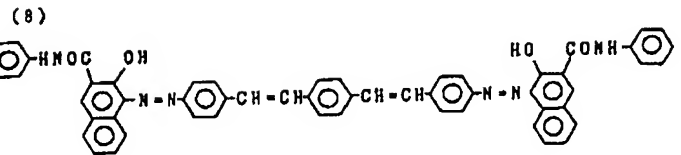
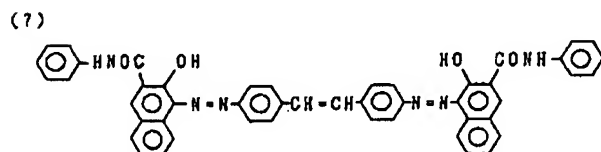
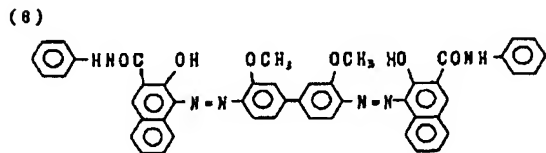
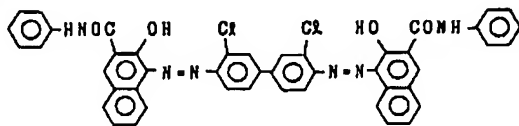
本発明における電荷発生層は、セレン、セレンテルル、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、アズレニウム系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノ

顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

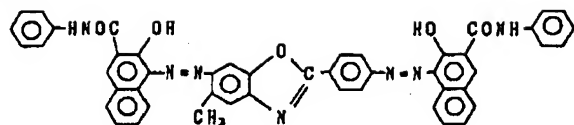
本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

電荷発生物質

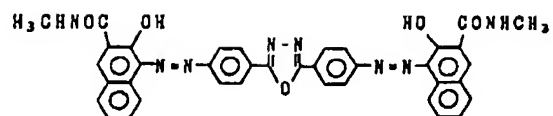
- (1) アモルファスシリコン
- (2) セレン-テルル
- (3) セレン-ヒ素
- (4) 塩化カドミウム
- (5)



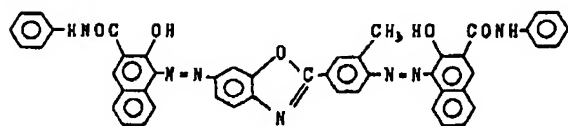
(12)



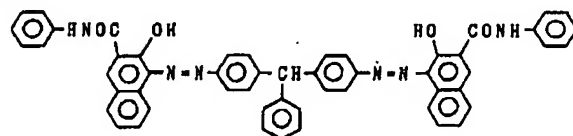
(16)



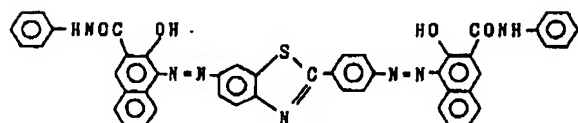
(13)



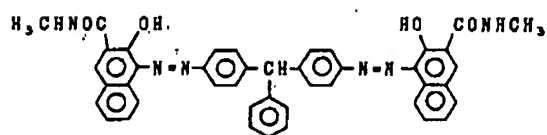
(17)



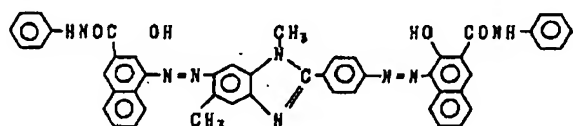
(14)



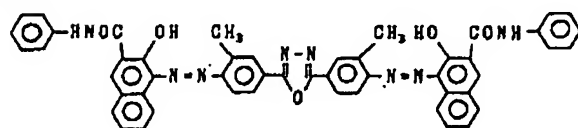
(18)



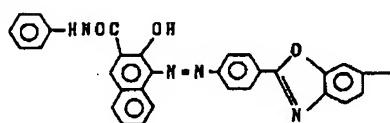
(15)



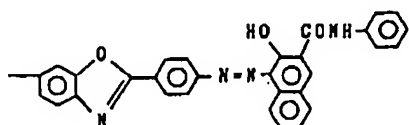
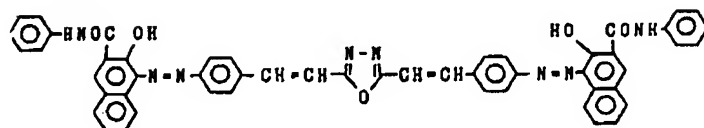
(18)



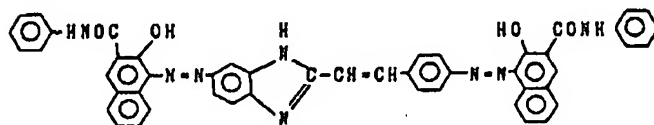
(20)



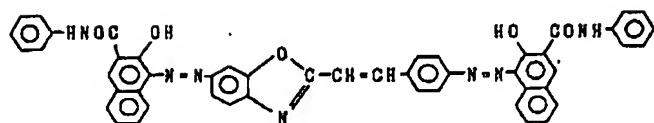
(23)



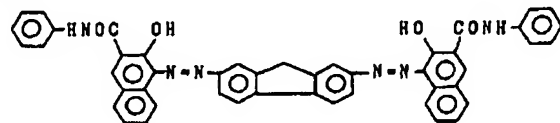
(24)



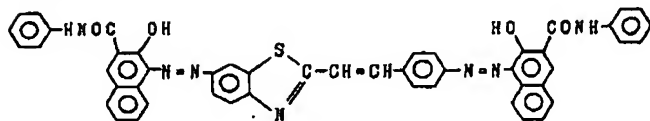
(21)



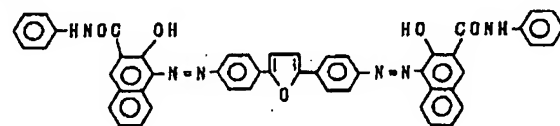
(25)



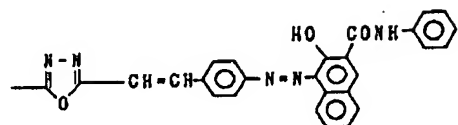
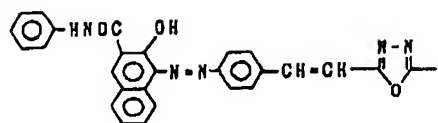
(22)



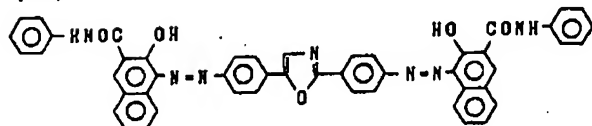
(28)



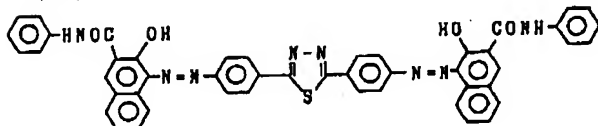
(27)



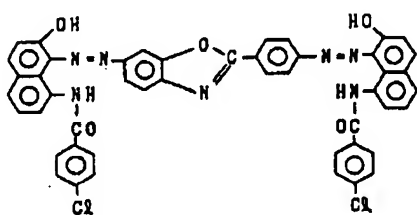
(28)



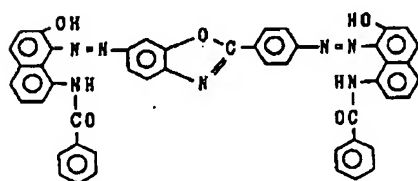
(28)



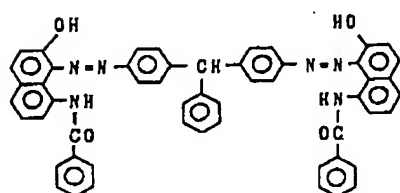
(33)



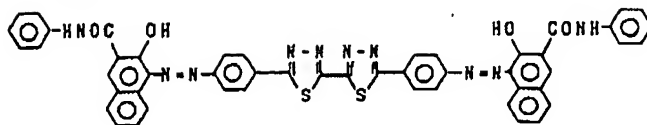
(34)



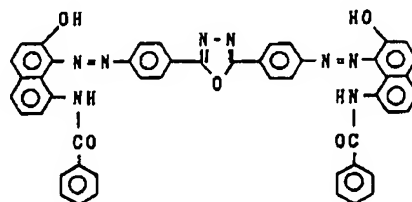
(35)



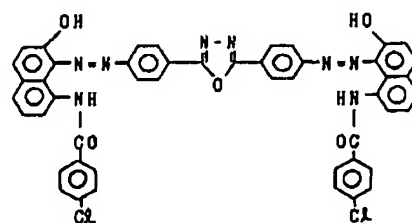
(30)



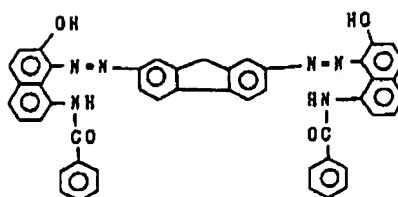
(31)



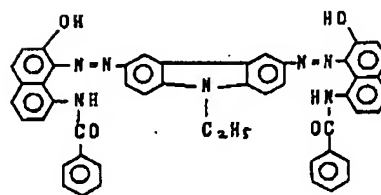
(32)



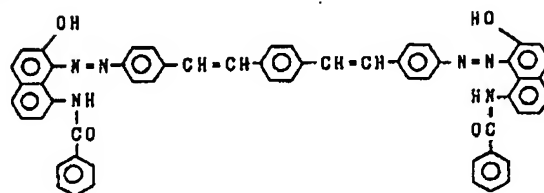
(38)



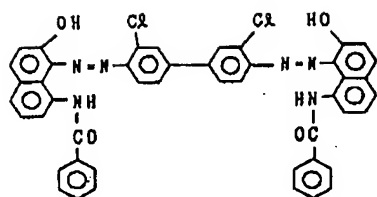
(37)



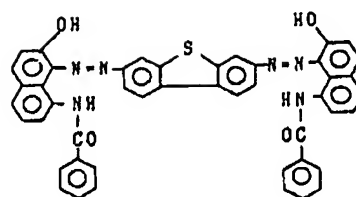
(38)



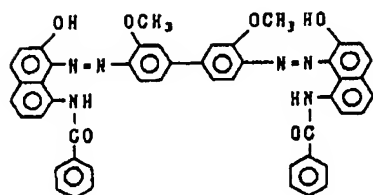
(39)



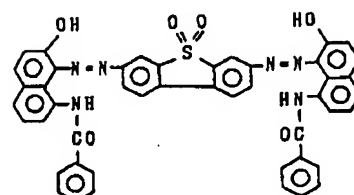
(42)



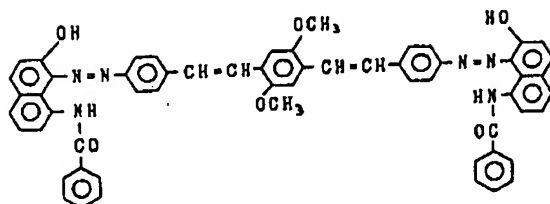
(40)



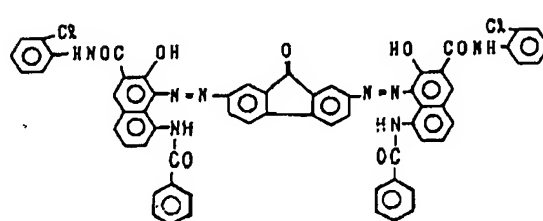
(43)



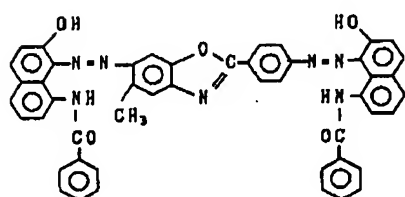
(41)



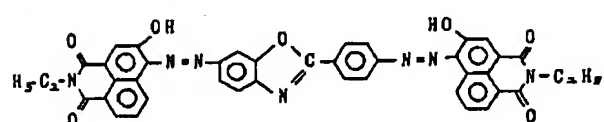
(44)



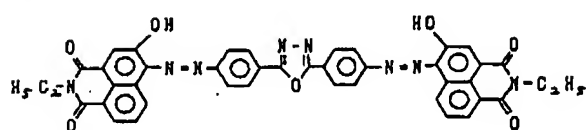
(45)



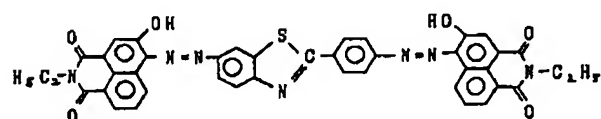
(48)



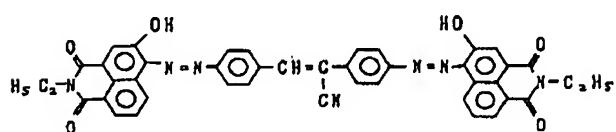
(46)



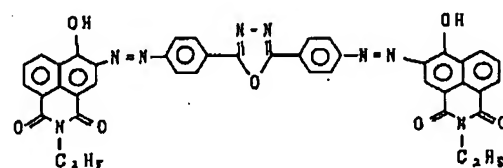
(49)



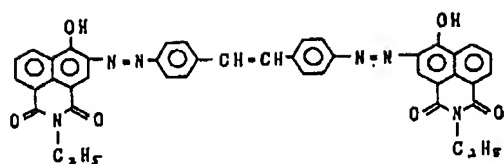
(47)



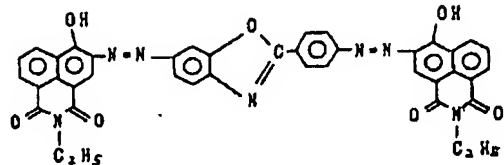
(50)



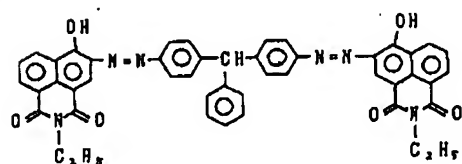
(51)



(52)



(53)



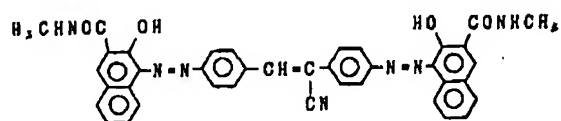
(58) スクエアリック酸メチン染料

(59) インジゴ染料

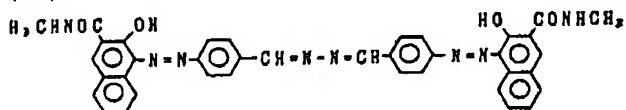
(60) テオインジゴ染料

(61) β-型銅フタロシアニン

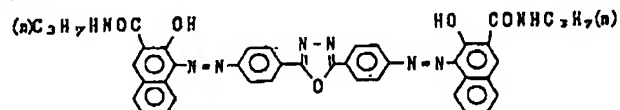
(62)



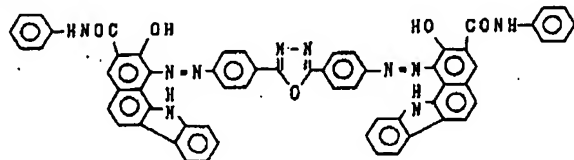
(63)



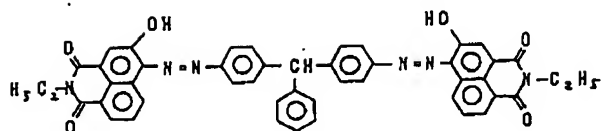
(64)



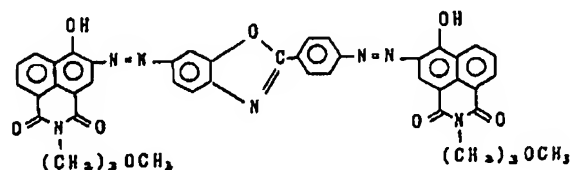
(65)



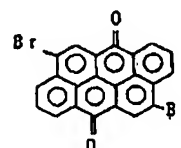
(54)



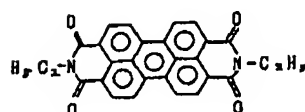
(55)



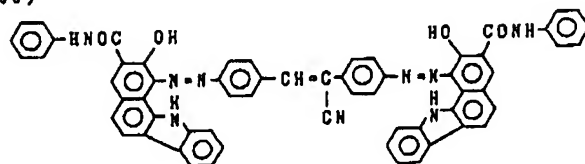
(56)



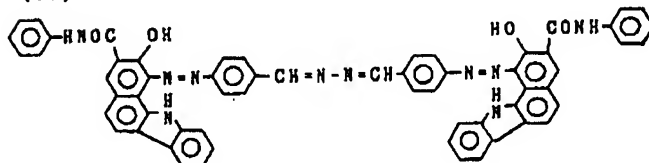
(57)



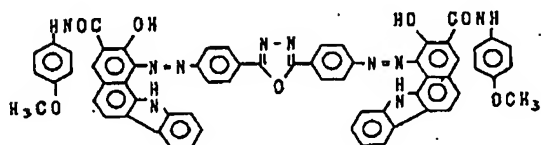
(66)



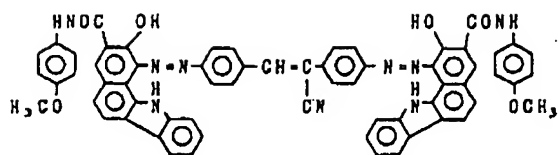
(67)



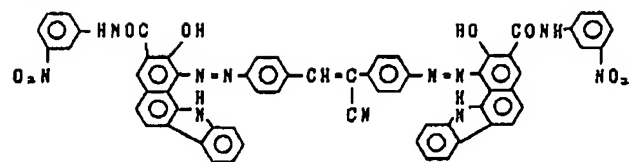
(68)



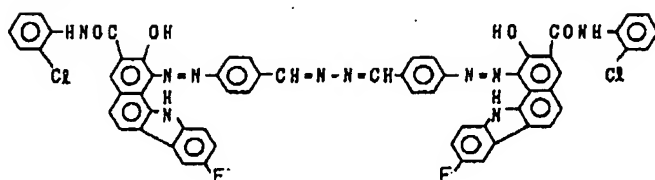
(89)



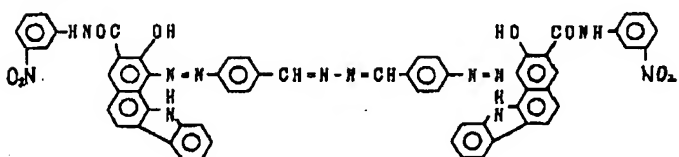
(72)



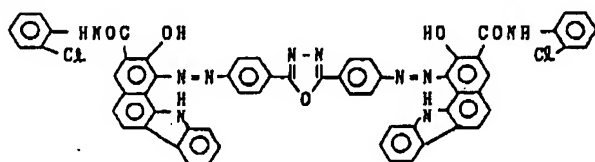
(70)



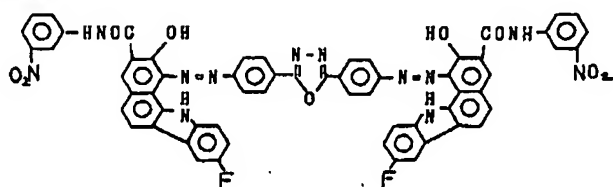
(73)



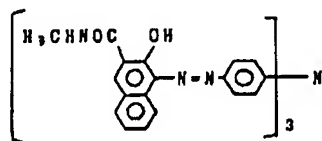
(71)



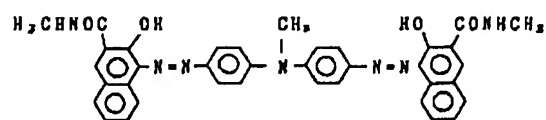
(74)



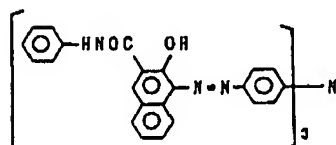
(75)



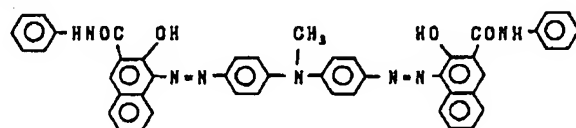
(78)



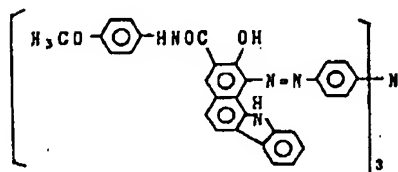
(76)



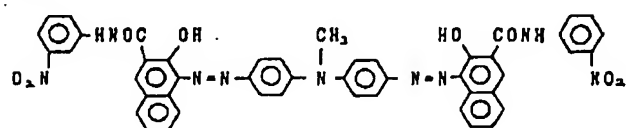
(80)



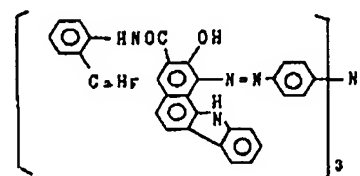
(77)



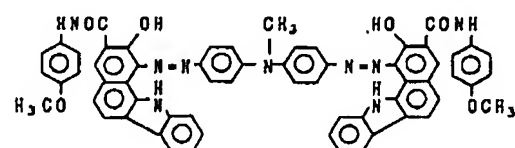
(81)



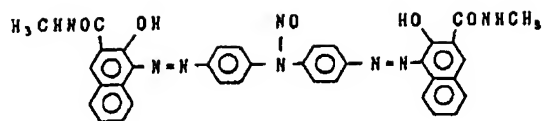
(78)



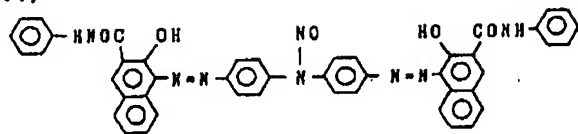
(82)



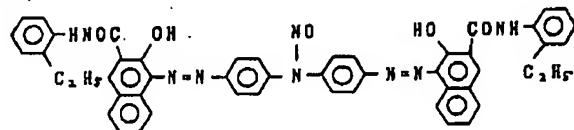
(83)



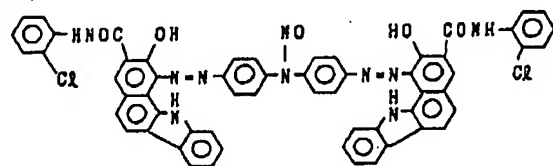
(84)



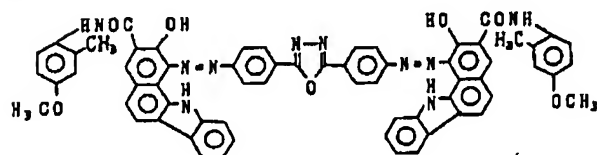
(85)



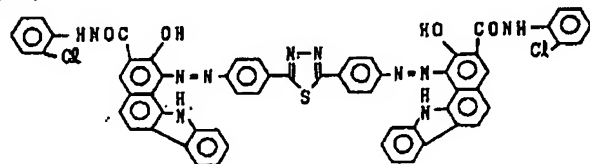
(86)



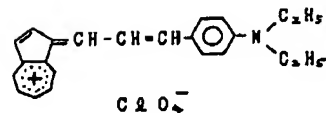
(80)



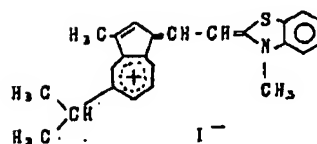
(91)



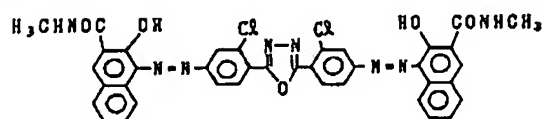
(87)



(88)



(89)



電荷発生層は、前記電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用い得る結着剤としては、広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリマービニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくはポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。

電荷発生層中に含有する樹脂は80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

塗工の際に用いる有機溶剤としてはメタノール

、エタノール、イソプロパノール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化エチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど）、導電性粒子（例えばアルミニウム粉末、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、カーボンブラック、銀粒子など）を適当なバインダーとともにプラスチックまたは前記導電性基体の上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。導電層と感光層の中間に、バリアー機能と接着機能をもち下引層を設けることもできる。

下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド（ナイロン8、ナイロン88、ナイロン810、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。下引層の膜厚は、0.1～5 μ 、好ましくは0.5～3

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体を含有し、かつ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために、薄膜層、例えば5 μ 以下、好ましくは0.01～1 μ の膜厚をもつ薄膜層とすることが望ましい。

このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲（トラップ）により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに起因している。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。

導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金、白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを

μ が適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において本発明のポーターフェニル系化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ、未露光部との間に静電コントラストが生じる。

現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは米国特許第3554745号公報、同第3587438号公報、同第3586500号公報などに開示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では米国特許第3684502号公報などに開示のビリリウム染料とアルキリデンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。

この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアビリリウムパークロレートとポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えばジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、ブロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えばヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロイン)を加えることによって、粒子状共晶錯体として得られる。

この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコーン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル

商品名ポリエステルアドヒーズ49000(固形分20%)を14g、トルエン35g、ジオキサン35gを混合し、ボールミルで6時間分散して、塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5μになるようにマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送物質として例示化合物(1)を7gとポリカーボネート(帝人化成工業商品名パンライトK-1300)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロルベンゼン35gの混合溶剤中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が11μとなるように塗工して、二層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

このようにして作成した電子写真感光体を川口電機工業、静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5ルクスで露光し、帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間

コポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また、繰返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例1

東洋インキ工業製のβ型銅フタロシアニン(商品名Lionol Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次環流後、濾過して精製した顔料7g、デュボン社製の

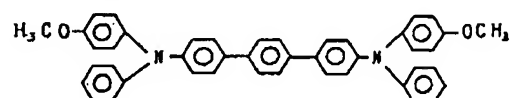
暗減衰させた時の電位(V_1)を1/2に減衰するのに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例の電子写真感光体をキャノン工業製のPPC複写機(商品名、NP-150Z)の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて同機で50,000枚複写を行ない、初期と複写50,000枚後の明部電位(V_L)および暗部電位(V_D)の変動を測定した。

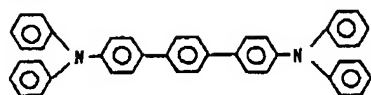
実施例2

電荷輸送物質例示化合物(65)を使用した他は実施例1と全く同様にして、電子写真感光体を作成し、同様な方法で特性を測定した。

比較のために、下記構造式のターフェニル化合物を前記例示化合物の代りに使用して、他は全く同様な方法で比較試料の電子写真感光体を作成、同様にその特性を測定した。



なお下記構造式のターフェニル化合物を用いて



全く同様の方法により、比較試料を作成しようとしたが、溶解性が悪く、塗工ができなかった。

実施例、比較試料の特性の測定結果を示す。

	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/2}$ (lux.sec)
実施例 1	690	675	2.1
実施例 2	685	668	2.5
比較試料	660	630	6.5

	初期 (-V)	50000 耐久後 (-V)
実施例 1	V_D 690	680
	V_L 182	218
実施例 2	V_D 685	673
	V_L 180	210
比較試料	V_D 663	654
	V_L 220	370

9	686	676	4.4
10	696	685	2.2
11	689	671	2.5
12	694	682	2.3
13	691	669	2.7
14	694	682	2.3
15	690	673	2.1
16	688	675	2.6

実施例	初 期	50000 枚耐久後
	V_D (-V) V_L (-V)	V_D (-V) V_L (-V)
3	690 180	673 217
4	687 198	671 262
5	691 203	684 269
6	685 177	671 207
7	689 181	681 211
8	691 182	685 224
9	690 205	687 298
10	688 184	681 221
11	695 181	690 227

実施例 3 ~ 16

この各実施例では、実施例 1 および実施例 2 で用いた電荷輸送物質の例示化合物 (1) および (65) に代え例示化合物 (3)、(4)、(8)、(15)、(16)、(28)、(30)、(31)、(38)、(50)、(54)、(63)、(66)、(67) を用い、かつ電荷発生物質として電荷発生物質例示 (44) の顔料を用い、その他は、実施例 1 と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法によって測定した。その結果を次に示す。

実施例	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/2}$ (lux.sec)
3	687	685	2.7
4	690	670	4.0
5	694	681	5.1
6	690	672	2.5
7	673	661	3.0
8	688	670	2.4

12	693	192	685	245
13	688	186	686	251
14	694	182	688	212
15	685	179	681	211
16	695	191	688	234

実施例 17

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアンモニア水溶液 (カゼイン 11.2 g、28% アンモニア水 1 g、水 222 ml) を浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して塗工量 1.0 g/m^2 の下引層を形成した。

次に電荷発生物質例示 (78) の化合物 5 g、ブチラール樹脂 (エスレック BM-2、積水化学調製) 5 g とイソプロピルアルコール 150 g をボールミル分散機で 4 時間分散した。この分散液を先に形成した下引層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷発生物質層を形成した。この時の膜厚は 0.3μ であった。

次に前記例示の p-ターフェニル化合物 (3)

を5g、ポリスルホン(P1700、ユニオンカーバイド社製)5gとクロロベンゼン30gを混合し、脱拌溶解した。この溶液を電荷発生層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷輸送層を形成した。膜厚は12 μ であった。

こうして作成した電子写真感光体に-5KVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した(初期電位 V_0)。さらに、この感光体を5秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。

感度は、暗減衰した後の電位 V_k を1/2に減衰するのに必要な露光量($E_{1/2}$ 、 μ /cm²)を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元素半導体レーザー(出力5mW、発振波長780nm)を用いた。これらの結果は次に示す。

V_0 : -690V、電位保持率($V_k/V_0 \times 100$) : 95%、 $E_{1/2}$: 2.8 μ /cm²

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キャノン製、LBPCX)に

で8時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15 μ となるようにマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。このようにして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。 V_0 : -695V、 V_1 : -684V、 $E_{1/2}$: 2.3 μ ux,sec

初期

V_D : -690V、 V_L : 181V、

50,000枚耐久後

V_D : -686V、 V_L : 231V、

実施例19

アルミ板上にカゼインのアノニア水溶液(カゼイン11.2g、28%アノニア水1g、水222ml)をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が1 μ の接着層を形成した。

次に、電荷発生物質例示(16)のジスアゾ顔料5gとブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2gをエタノール95mlに溶かした液とともに分散した後、接着層上に塗工し、乾燥後の膜厚が0.4 μ となる電荷発生層を形成した。

上記感光体を該プリンターの感光体に置換えてセットし、実際の画像形式テストを行なった。

条件は以下のとおりである。

一次帯電後の表面電位 : -700V、像露光後の表面電位 : -150V (露光量1.2 μ /cm²)、転写電位 : +700V、現像剤極性 : 負極性、プロセススピード : 50mm/sec、現像条件(現像バイアス) : -450V、像露光スキャン方式 : イメージスキャン、一次帯電前露光 : 50lux, secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号および画像信号に従ってラインスキャンして行なったが、文字、画像ともに良好なプリントが得られた。

実施例18

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,8-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gとパーターフェニル系化合物例示(1)を5gをポリエステル(ポリエステルアドヒーズ49000、デュポン社製)のトルエン(50)-ジオキサソ(50)溶液100mlに混合し、ボールミル

次に例示のパーターフェニル系化合物(15)を5gとポリ4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネート(粘度平均分子量3万)を5gをジクロロメタン150mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が11 μ の電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。

V_0 : -688V、 V_1 : 680V、

$E_{1/2}$: 2.5 μ ux,sec、

初期

V_D : -694V、 V_L : -181V、

50,000枚耐久後

V_D : -690V、 V_L : -231V

実施例20

表面が精淨にされた0.2mm厚のモリブデン板(基板)をグロー放電蒸着槽内の所定一の固定した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-8} torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を150℃に安定させ

た。その後水素ガスとシランガス（水素ガスに対し15容置%）を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定させた。次に誘導コイルに5MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ30Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファスシリコン膜を生長させ、膜厚が2μとなるまで同条件を保った後、グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が100℃になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を10⁻⁵ torr以下にした後、大気圧に戻し基板を取り出した。次いでこのアモルファスシリコン層の上に電荷輸送物質として例示化合物を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し、-6KVでコロナ帯電し、直ちに光像を照射した。光像はタングステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。

次いで、この電荷発生層の上に電荷輸送物質例示化合物（1）を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層である積層層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。

V_0 ; -689V、 V_1 ; -678V、
 $E_{1/2}$; 2.72ux,sec

初期

V_D ; -697V、 V_L ; -185V
50,000枚耐久後

V_D ; -691V、 V_L ; -249V

実施例22

実施例21で用いた共晶錯体と同様のもの5gと前記例示のp-ターフェニル系化合物（38）を5gとをポリエステル（ポリエステルアドヒープ49000、デュボン社製）のテトラヒドロフラン液150mlに加えて、十分に攪拌した。

この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が15μとなるように塗布した。

その後直ちにプラス荷電性の現像剤（トナーとキャリアを含む）を感光体表面にカスケードすることによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例21

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,8-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)3gをジクロルメタン200mlに十分に溶解した後、トルエン100mlを加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物をろ別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン100mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5gをポリビニルブチラール2gを含有するメタノール溶液95mlに加え、6時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が0.4μとなるようにマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。

V_0 ; -691V、 V_1 ; -682V、
 $E_{1/2}$; 2.82ux,sec

初期

V_D ; -695V、 V_L ; -181V

50,000枚耐久後

V_D ; -684V、 V_L ; -241V

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体は、特定のp-ターフェニル系化合物を使用したことにより、高感度で、かつ繰り返し帯電および露光を行なったときの明部電位と暗部電位の変動が少なくという顕著な効果を奏するものである。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 狩野 有